

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.5.2004

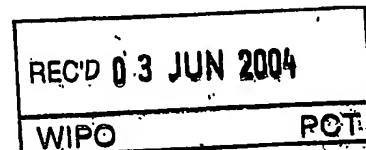
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 0 6 1 3 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 0 6 1 3 2]

出 願 人 帝 人 株 式 会 社
Applicant(s):

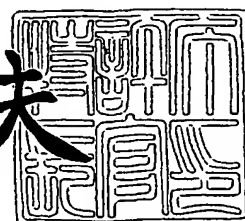


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P37079
【提出日】 平成15年 8月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C02F 1/32
D01D 5/04

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 小村 伸弥

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 三好 孝則

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 野々川 竜司

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 峯松 宏昌

【特許出願人】
【識別番号】 000003001
【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099678
【弁理士】
【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 206048
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0203001

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

触媒を担持した繊維よりなり、下記要件 (a) ~ (d) を同時に満足する触媒担持繊維構造体。

要件 (a) : 触媒が、繊維内部に含有され、一部の触媒は繊維表面に露出するように含有された状態で担持されていること。

要件 (b) : 繊維の平均径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であること。

要件 (c) : $20\ \mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が実質的に存在しないこと。

要件 (d) : 繊維が有機高分子から成ること。

【請求項 2】

触媒が光触媒である、請求項 1 記載の繊維構造体。

【請求項 3】

触媒が無機化合物である、請求項 1 記載の繊維構造体。

【請求項 4】

無機化合物がチタン元素を含有する化合物である、請求項 3 記載の繊維構造体。

【請求項 5】

有機高分子がポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルまたはポリアクリロニトリルを熱処理した化合物、ポリ乳酸よりなる群から選ばれる、請求項 1 記載の繊維構造体。

【請求項 6】

繊維形成性の有機高分子と触媒前駆体とを溶媒に溶解させて溶液を製造する段階と、前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階と、前記紡糸によって捕集基板に累積される繊維構造体を得る段階と、前記繊維構造体に含まれる触媒前駆体を処理して触媒を形成する段階を含む、触媒担持繊維構造体の製造方法。

【請求項 7】

前記溶解に用いる溶媒が揮発性有機溶媒である、請求項 6 記載の製造方法。

【請求項 8】

前記触媒前駆体を処理する方法が水熱処理である、請求項 6 記載の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒担持繊維構造体およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は触媒を担持した繊維構造体、およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の地球環境の悪化に伴い、環境問題は社会問題として取上げられ、その関心はますます高まるばかりである。環境問題の深刻化とともに、有害な汚染化学物質の高度な除去技術の開発が求められている。中でも、ベンゼン、トリクロロエチレン等のVOC（揮発性有機化合物）やフタル酸エステル等の内分泌攪乱物質は人体に及ぼす深刻な影響が危惧されており、特にこれらの物質を含む排水については、大規模処理施設はもとより個々の発生源にて、実質的に完全除去することが求められ始めている。

【0003】

排水中の有害物質を分解する触媒として微生物を用いる検討が行われている。例えば、合成繊維の編織物に微生物を担持して有害物質を分解する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、この方法は微生物の担持量に限界があるため、処理効率が悪いという問題があった。

【0004】

現在、排水中の有害物質を除去・分解するための吸着剤や触媒等の研究開発がなされている。

【0005】

なかでも有害物質を分解できる触媒として、光触媒作用を有する酸化チタンが着目されている。すなわち酸化チタンからなる光触媒体材料にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光励起により、伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じるが、この光励起して生成する電子と正孔の高い還元力および酸化力を利用して有害物質を分解することが提案されている。

【0006】

例えば、特定の比表面積を有する多孔質ウイスキーに光触媒酸化チタンを担持した光触媒性ウイスキーが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、この方法で得られるウイスキーを実際の排水処理に用いるためには、さらにこのウイスキーを塗料やゴム等に含有させねばならず、操作が煩雑であり、かつ最終的に用いる形態中の触媒担持量は小さいという問題点があった。

【0007】

また、特定の比表面積以下のチタニア繊維表面に酸化チタンを担持した光触媒用チタニア繊維が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、この方法のチタニア繊維も、触媒担持量が小さいという問題点があった。また、チタニア繊維は柔軟性が乏しいため、用いる形態が制限されるといった問題もあった。

【0008】

また柔軟性のある素材を用いた例として、織布あるいは不織布に光触媒を担持させること、より具体的にはアラミド繊維クロス、フッ素樹脂クロス等に光触媒を担持させる可能性が示唆されているが（例えば、特許文献4参照。）、やはり触媒担持量が小さいという問題があった。

【0009】

【特許文献1】 特開2000-288569号公報

【特許文献2】 特開2000-271488号公報

【特許文献3】 特開2000-218170号公報

【特許文献4】 特開平9-267043号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、上記従来技術が有していた問題点を解消し、十分な柔軟性と触媒担持性とを兼備する繊維構造体を提供することにある。

【0011】

さらに本発明の他の目的は、極めて簡便な方法で高い有害物質分解能を有する繊維構造体を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち本発明の目的は、

触媒を担持した繊維よりなり、下記要件(a)～(d)を同時に満足する触媒担持繊維構造体によって達成される。

要件(a)：触媒が、繊維内部に含有され、一部の触媒は繊維表面に露出するように含有された状態で担持されていること。

要件(b)：繊維の平均径が $1\mu\text{m}$ 以下であること。

要件(c)： $20\mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が実質的に存在しないこと。

要件(d)：繊維が有機高分子から成ること。

【0014】

更に、本発明の他の目的は、

繊維形成性の有機高分子と触媒前駆体とを溶解させて溶解を製造する段階と、前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階と、前記紡糸によって捕集基板に累積される繊維構造体を得る段階と、前記繊維構造体に含まれる触媒前駆体进行处理して触媒を形成する、触媒担持繊維構造体の製造方法によって達成される。

【0015】

繊維形成性の有機高分子と触媒前駆体とを溶解させて溶解を製造する段階と、前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階と、前記紡糸によって捕集基板に累積される繊維構造体を得る段階と、前記繊維構造体に含まれる触媒前駆体进行处理して触媒を形成する、触媒担持繊維構造体の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明の触媒担持繊維構造体は、単位質量あたりに含まれる触媒の担持量が大きいので、耐高温高压容器などの設備を有する大規模な処理施設を必要とすることなく、容易に排水中の有害物質を分解させることができる。また、得られる触媒担持繊維構造体はそのまま使用することもできるし、また取り扱い性やその他の要求事項に合わせて他の部材と組み合わせて用いることもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の触媒担持繊維構造体は、触媒を担持した繊維よりなり、下記要件(a)～(d)を同時に満足することが必要である。

要件(a)：触媒が、繊維内部に含有され、一部の触媒は繊維表面に露出するように含有された状態で担持されていること。

要件(b)：繊維の平均径が $1\mu\text{m}$ 以下であること。

要件(c)： $20\mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が実質的に存在しないこと。

要件(d)：繊維が有機高分子から成ること。

【0018】

ここで、本発明において「繊維構造体」とは、繊維が、織り、編み、積層などの操作を受けることによって、形成された三次元の構造体をいい、好ましい例として不織布を挙げ

ることができる。

【0019】

また、繊維構造体を構成する繊維に担持する触媒としては、対象とする有害物質を分解するものであれば特に限定を受けないが、例えば酸化チタン等の光触媒、アロフェン、フライアッシュ等の無機化合物、白色腐朽菌、トリクロロエチレン分解菌などの微生物触媒、各種酵素などを挙げることが出来る。これらのうち、取り扱い性や活性などの観点から無機化合物を用いることが好ましく、特に光触媒が好ましく、とりわけ酸化チタンを用いることが好ましい。なお、酸化チタンを用いる場合には微粒子である方が、繊維内部に微分散させた状態で担持できるので好ましい。

【0020】

ここで、上記無機化合物として具体的には、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化タングステン、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウム、セレン化カドミウム、タルタル酸カリウム、硫化カドミウム、ケイ素、酸化ジルコニウム、ガリウムリンなどを挙げることができるが、これらのうち、取り扱い性や物性などから、酸化チタン、酸化スズがより好ましく、酸化チタンが特に好ましい。また、必要に応じて、上記無機化合物同士の混合物を用いることも出来る。

【0021】

次いで、前記の各要件(a)～(d)について説明する。

要件(a)は触媒が、繊維内部に含有され、一部の触媒は繊維表面に露出するように含有された状態で担持されていることである。このように触媒を担持させることによって、実際の使用に供したときに触媒の脱落が無いといった観点から必須となる。

【0022】

要件(b)は、繊維構造体を構成する繊維の平均径が $1\mu\text{m}$ 以下であることである。

【0023】

本発明の繊維構造体を形成する繊維の平均径が $1\mu\text{m}$ を越えると、繊維の比表面積が小さくなり、担持できる触媒量が小さくなる。また、繊維の平均径は $0.01\mu\text{m}$ 以上あれば、得られる繊維構造体の強度は十分なものとなる。該繊維構造体を構成する繊維の平均径は好ましくは、 $0.01\sim 0.7\mu\text{m}$ の範囲にあることである。

【0024】

要件(c)は繊維構造体を構成する繊維が、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維を実質的に含まないことである。

【0025】

ここで、「実質的に含まない」とは、走査型電子顕微鏡によって任意の場所を観察しても $20\mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が観察されないことを意味し、 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が含まれると、得られる繊維構造体の力学強度が不十分となる。好ましくは、 $40\mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維を実質的に含まないことであり、更に好ましくは 1mm 以下の繊維長を有する繊維を含まないことである。

【0026】

最後に要件(d)は、繊維が有機高分子から成ることであるが、この有機高分子としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ乳酸-ポリグリコール酸共重合体、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリアリレート、ポリビニルイソシアネート、ポリブチルイソシアネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリノルマルプロピルメタクリレート、ポリノルマルブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタフェニレンイソフタラミド、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、メチルセルロース、プロピルセルロース、ベンジルセルロース、フィブロイン、天然ゴム、ポリビニルアセテート、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルノルマルプロピルエーテル、ポリビニルイソプロピルエーテル、ポリビニルノルマルブチルエーテル

、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリビニルターシャリーブチルエーテル、ポリビニルデクロリド、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(N-ビニルカルバゾル)、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリビニルメチルケトン、ポリメチルイソプロペニルケトン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリシクロペンテンオキシド、ポリスチレンサルホン、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、並びにこれらの共重合体などが挙げられる。

【0027】

これらのうち、取り扱い性や物性などから、合成高分子が好ましく、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルおよびこれらの共重合体、ポリ乳酸がより好ましく、ポリ塩化ビニルがより好ましい。

【0028】

本発明の触媒担持繊維構造体を製造するには、前述の要件(a)～(d)を同時に満足するような繊維が得られる手法であればいずれも採用することができるが、繊維形成性の有機高分子と触媒前駆体とを溶解させて溶液を製造する段階と、前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階と、前記紡糸によって捕集基板に累積される繊維構造体を得る段階と、前記繊維構造体に含まれる触媒前駆体を処理して触媒を形成することが製造方法の好ましい一態様として挙げることができる。

【0029】

ここで、静電紡糸法とは繊維形成性の化合物を溶解させた溶液を電極間で形成された静電場中に吐出し、溶液を電極に向けて曳糸し、形成される繊維状物質を捕集基板上に累積することによって繊維構造体を得る方法であって、繊維状物質とは、繊維形成性化合物を溶解させた溶媒が留去して繊維積層体となっている状態のみならず、該溶媒が繊維状物質に含まれている状態も示している。

【0030】

次いで、静電紡糸法で用いる装置について説明する。

前述の電極は、金属、無機物、または有機物のいかなるものでも導電性を示しさえすれば用いることができ、また、絶縁物上に導電性を示す金属、無機物、または有機物の薄膜を持つものであっても良い。

【0031】

また、静電場は一对又は複数の電極間で形成されており、いずれの電極に高電圧を印加しても良い。これは、例えば電圧値が異なる高電圧の電極が2つ(例えば15kVと10kV)と、アースにつながった電極の合計3つの電極を用いる場合も含み、または3つを越える数の電極を使う場合も含むものとする。

【0032】

次に静電紡糸法による本発明の繊維構造体を構成する繊維の製造手法について順を追って説明する。

まず、繊維形成性の有機高分子と触媒前駆体とを溶解させて溶液を製造するが、ここで、触媒前駆体としては、例えば、ゾルーゲル反応によって触媒となり得る無機化合物を用いることができ、該無機化合物としては、金属アルコキシドや金属塩化物を挙げることができ、具体的には、チタンアルコキシド、スズアルコキシド、シリコンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等を好ましい例として挙げることができ、これらのうち、チタンアルコキシドを用いることが特に好ましい。更に上記チタンアルコキシドとしては、入手のしやすさなどからチタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等を好ましく用いることができる。

【0033】

また、本発明の製造方法における溶液中の溶媒に対する繊維形成性有機高分子の濃度は1～30重量%であることが好ましい。繊維形成性有機高分子の濃度が1重量%より小さいと、濃度が低すぎるため繊維構造体を形成することが困難となり好ましくない。また、30重量%より大きいと得られる繊維構造体の繊維径が大きくなり好ましくない。より好ましい溶液中の溶媒に対する繊維形成性有機高分子の濃度は2～20重量%である。

【 0 0 3 4 】

【0034】
また、溶液中の溶媒に対する触媒前駆体の濃度は1～30重量%であることが好ましい。触媒前駆体の濃度が1重量%より小さいと、生成する触媒量が少なくなり好ましくない。また、30重量%より大きいと繊維構造体の形成が困難となり好ましくない。より好ましい溶液中の溶媒に対する触媒前駆体の濃度は2～20重量%である。

【0035】

また、溶媒は一種を単独で用いても良く、複数の溶媒を組み合わせても良い。該溶媒としては、繊維形成性有機高分子と触媒前駆体とを溶解可能で、かつ静電紡糸法にて紡糸する段階で蒸発し、繊維を形成可能なものであれば特に限定されず、例えば、アセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、水、ベンゼン、ベンジルアルコール、1, 4-ジオキサン、プロパノール、塩化メチレン、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、フェノール、ピリジン、トリクロロエタン、酢酸、蟻酸、ヘキサフルオロイソプロパノール、ヘキサフルオロアセトン、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルモルホリン-N-オキシド、1, 3-ジオキソラン、メチルエチルケトン、上記溶媒の混合溶媒等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

これらのうち、取り扱い性や物性などから、N，N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、クロロホルム、N，N-ジメチルホルムアミドとテトラヒドロフランとの混合溶媒を用いることが好ましい。

【0037】

更に、本発明の製造方法においては、配位性の化合物を更に溶媒に組み合わせても良い。該配位性の化合物としては、触媒前駆体反応を制御し、繊維構造体を形成させるものであれば限定はされないが、例えば、カルボン酸類、アミド類、エステル類、ケトン類、ホスフィン類、エーテル類、アルコール類、チオール類などが挙げられる。

【0038】

次に前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階について説明する。

該溶液を靜電場中に吐出するには、任意の方法を用いることが出来、例えば、溶液をノズルに供給することによって、溶液を靜電場中の適切な位置に置き、そのノズルから溶液を電界によって曳糸して纖維化させればよい。

【0039】

以下、図 1 を用いて更に具体的に説明する。

注射器の筒状の溶液保持槽（図1中3）の先端部に適宜の手段、例えば高電圧発生器（図1中6）にて電圧をかけた注射針状の溶液噴出ノズル（図1中1）を設置して、溶液（図1中2）を溶液噴出ノズル先端部まで導く。接地した繊維状物質捕集電極（図1中5）から適切な距離で該溶液噴出ノズル（図1中1）の先端を配置し、溶液（図1中2）が該溶液噴出ノズル（図1中1）の先端部から噴出させ、このノズル先端部分と繊維状物質捕集電極（図1中5）との間で繊維状物質を形成させることができる。

【0040】

また他の態様として、図2を以って説明すると、該溶液の微細滴（図示せず。）を静電場中に導入することもでき、その際の唯一の要件は溶液（図2中2）を静電場中に置いて、繊維化が起こりうるような距離に繊維状物質捕集電極（図2中5）から離して保持することである。例えば、溶液噴出ノズル（図2中1）を有する溶液保持槽（図2中3）中の溶液（図2中2）に直接、繊維状物質捕集電極に対抗する電極（図2中4）を挿入することもできる。

【 0 0 4 1 】

該溶液をノズルから静電場中に供給する場合、数個のノズルを並列的に用いて繊維状物質の生産速度を上げることもできる。また、電極間の距離は、帯電量、ノズル寸法、溶液のノズルからの噴出量、溶液濃度等に依存するが、10 kV程度のときには5~20 cmの距離が適当であった。また、印加される静電気電位は、一般に3~100 kV、好ましくは5~50 kV、一層好ましくは5~30 kVである。所望の電位は従来公知の任意の

適切な方法で作れば良い。

【0042】

上記二つの態様は、電極が捕集基板を兼ねる場合であるが、電極間に捕集基板となりうる物を設置することで、電極と別に捕集基板を設け、そこに繊維積層体を捕集することも出来る。この場合、例えばベルト状物質を電極間に設置して、これを捕集基板とすることで、連続的な生産も可能となる。

【0043】

次に捕集基板に累積される繊維構造体を得る段階について説明する。本発明においては、該溶液を捕集基板に向けて曳糸する間に、条件に応じて溶媒が蒸発して繊維状物質が形成される。通常の室温であれば捕集基板上に捕集されるまでの間に溶媒は完全に蒸発するが、もし溶媒蒸発が不十分な場合は減圧条件下で曳糸しても良い。この捕集基板上に捕集された時点では少なくとも前記繊維平均径と繊維長とを満足する繊維構造体が形成されている。また、曳糸する温度は溶媒の蒸発挙動や紡糸液の粘度に依存するが、通常は、0～50℃の範囲である。

【0044】

本発明によって得られる繊維構造体は、単独で用いても良いが、取り扱い性やその他の要求事項に合わせて、他の部材と組み合わせて使用しても良い。例えば、捕集基板として支持基材となりうる不織布や織布、フィルム等を用い、その上に繊維構造体を形成することで、支持基材と該繊維構造体を組み合わせた部材を作成することも出来る。

【0045】

また、得られた繊維構造体に対して熱処理や化学処理を施してもよく、さらに、紡糸以前の任意の段階で、前記繊維形成有機高分子に、エマルジョン、有機物もしくは無機物の粉末を混合してもよい。

【0046】

さらに、本発明においては、上記静電紡糸法によって得られた繊維構造体に含まれる触媒前駆体を処理して触媒を形成する。

【0047】

触媒前駆体として金属アルコキシドや金属塩化物を用いた場合は必要に応じて、上記静電紡糸法によって得られた繊維構造体をオートクレーブなどの密栓容器に入れ、溶液中またはその蒸気中で加熱処理を行う水熱処理を施しても良い。水熱処理方法としては、上記繊維構造体に含まれる残存金属アルコキシドの加水分解を促進させ、金属水酸化物の重縮合反応を促進させ、金属酸化物の結晶化を促進させることができれば特に限定されないが、処理温度が50℃～250℃が好ましく、より好ましくは70℃～200℃である。処理温度が50℃より低いと金属酸化物の結晶化が促進されず好ましくなく、250℃より高いと基材として用いる有機高分子の強度が低下してしまうために好ましくない。液体としては通常、純水が用いられるが、好ましくはpH2～10であり、より好ましくはpH3～9である。

【0048】

さらに、必要に応じて、上記繊維構造体を熱風下で乾燥させてもよい。熱風下で乾燥させることで金属酸化物の結晶化を促進させることができる。上記温度は、50℃～150℃が好ましく、80℃～120℃がより好ましい。

【実施例】

【0049】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何等限定を受けるものではない。また以下の各実施例、比較例における評価項目は以下のとおりの手法にて実施した。

また実施例中における各値は下記の方法で求めた。

(1) 繊維の平均径:

得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製S-2400)により撮影(倍率8000倍)して得た写真から無作為に20箇所を選んで繊維の径を測

定し、すべての繊維径 ($n=20$) の平均値を求めて、繊維の平均径とした。

(2) 繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維の存在確認:

得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡 (株式会社日立製作所製 S-2400) により撮影 (倍率 2000 倍) して得た写真を観察し、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維が存在するかどうか確認した。

(3) X線回折図形の測定:

得られた繊維構造体を、X線回折装置 (株式会社リガク社製) を使用し、X線源に Cu の K α 線を用い、多層膜コンフォーカルミラーにより単色化して X線回折図形を得た。

(4) 触媒活性評価:

光触媒を担持した繊維構造体を縦 2cm 、横 2cm となるように切り出し、これを 10ppm のメチレンブルー水溶液 5ml に浸漬した。岩崎電気株式会社製アイスーパー UV テスター「SUUV-F11」を用いて、 $295\sim450\text{nm}$ の領域の光を $60\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で所定時間照射した。また、対照として光触媒を担持していない繊維構造体を浸漬したメチレンブルー水溶液についても照射した。得られたメチレンブルー水溶液について、株式会社島津製作所製「UV-2400PC」を用いて、 665nm の吸光度を測定した。光触媒を担持した繊維構造体を浸漬したメチレンブルー水溶液と光触媒を担持していない繊維構造体を浸漬したメチレンブルー水溶液とでは、光触媒を担持した繊維構造体を浸漬したメチレンブルー水溶液の方が、吸光度が小さく、触媒活性の高さをメチレンブルーの分解により評価できることを確認した。

【0050】

[実施例 1]

重合度 1300 のポリ塩化ビニル 1 重量部、テトラヒドロフラン (和光純薬工業株式会社製、特級) 4.5 重量部、N, N-ジメチルホルムアミド (和光純薬工業株式会社製、特級) 4.5 重量部、チタンテトラブトキシド 1.1 重量部 (和光純薬工業株式会社製、特級) よりなる溶液を作成した。図 2 に示す装置を用いて、該溶液を繊維状物質捕集電極に 60 分間吐出した。噴出ノズルの内径は 0.8mm 、電圧は 12kV 、噴出ノズルから繊維状物質捕集電極までの距離は 15cm であった。

【0051】

得られた繊維構造体をオートクレーブに入れ、 $\text{pH}3$ の水溶液中で 80°C 、17 時間保持し、サンプルをイオン交換水で洗浄、乾燥させ、触媒担持繊維構造体を得た。得られた触媒担持繊維構造体を走査型電子顕微鏡 (株式会社日立製作所製「S-2400」) で測定したところ、平均繊維径は $0.5\mu\text{m}$ であり、繊維長 $20\mu\text{m}$ 以下の繊維は観察されなかった。得られた触媒担持繊維構造体の X線回折結果では、 $2\theta=25.3^\circ$ にピークが認められ、酸化チタンのアナターゼ型結晶が生成している事が確認され、触媒前駆体から光触媒としての酸化チタンが形成されていることを確認した。得られた触媒担持繊維構造体の表面の走査型電子顕微鏡写真を図 3 及び図 4 に、X線回折図形を図 5 に、触媒活性評価結果を表 1 に示す。

【0052】

[比較例 1]

実施例 1 において、重合度 1300 のポリ塩化ビニル 1 重量部、テトラヒドロフラン (和光純薬工業株式会社製、特級) 4.5 重量部、N, N-ジメチルホルムアミド (和光純薬工業株式会社製、特級) 4.5 重量部よりなる溶液を用いたこと以外は、同様の操作を行い繊維構造体を得た。得られた繊維構造体の X線回折結果では、 $2\theta=25.3^\circ$ にピークが認められなかった。得られた繊維構造体の X線回折図形を図 6 に、触媒活性評価結果を表 1 に示す。

【0053】

【表 1】

| サンプル | 665 nm 吸光度(A) |
|------------------|---------------|
| 10ppm メチレンブルー水溶液 | 1.80 |
| Blank | 1.16 |
| 比較例1 | 1.38 |
| 実施例1 | 0.37 |

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】本発明の触媒担持繊維構造体を製造するための装置構成の一態様を模式的に示した図である。

【図2】本発明の触媒担持繊維構造体を製造するための装置構成の一態様を模式的に示した図である。

【図3】実施例1の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（8000倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛は5 μ mである。

【図4】実施例1の操作で得られた繊維構造体の表面を走査型電子顕微鏡で撮影（20000倍）して得られた写真図であって、図中右下の目盛は2 μ mである。

【図5】実施例1の操作で得られた繊維構造体のX線回折図形である。

【図6】比較例1の操作で得られた繊維構造体のX線回折図形である。

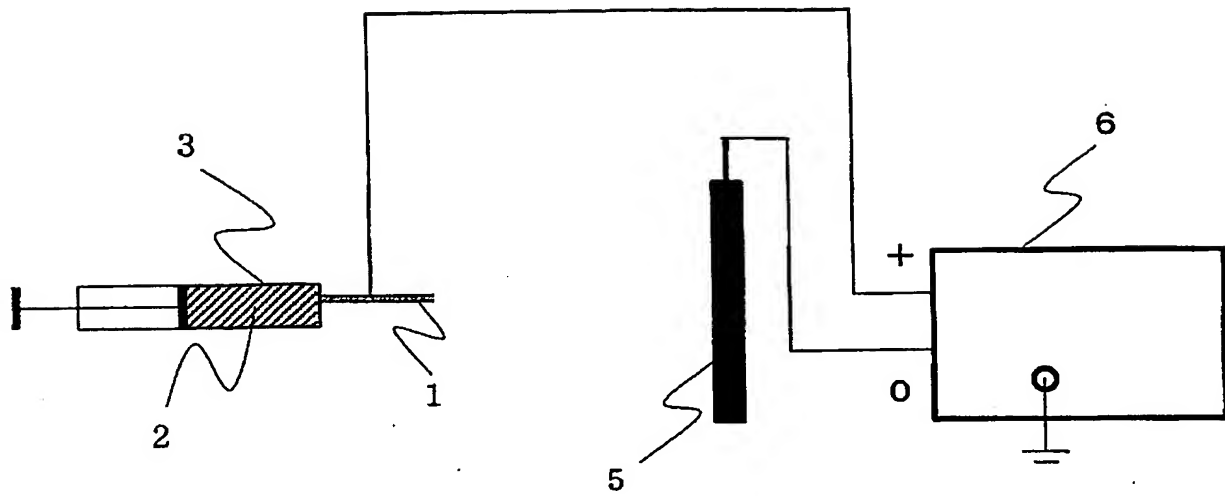
【符号の説明】

【0055】

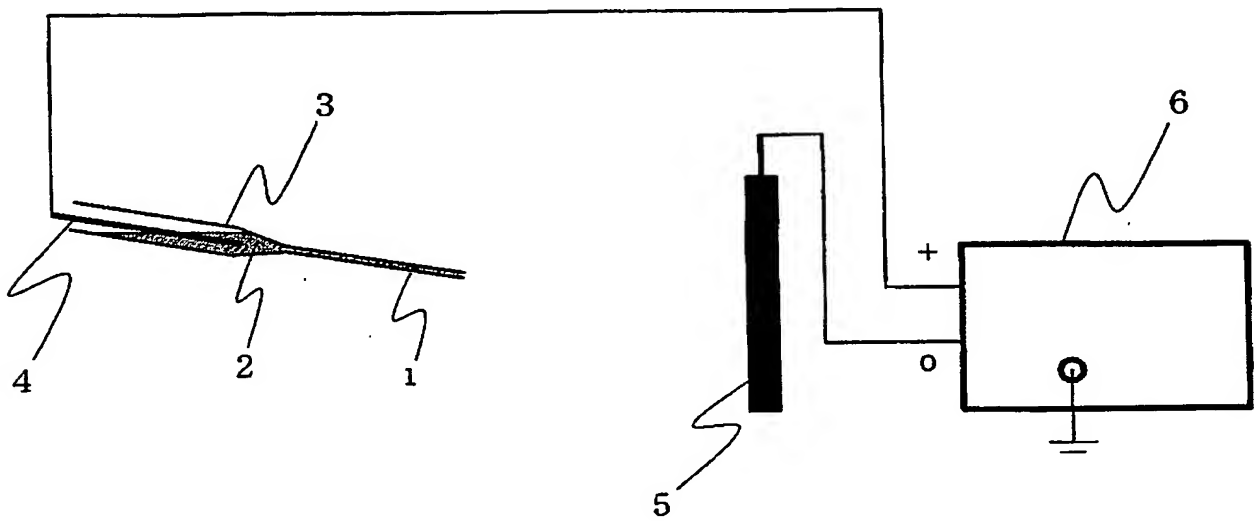
- 1 溶液噴出ノズル
- 2 溶液
- 3 溶液保持槽
- 4 電極
- 5 繊維状物質捕集電極
- 6 高電圧発生器

【書類名】 図面

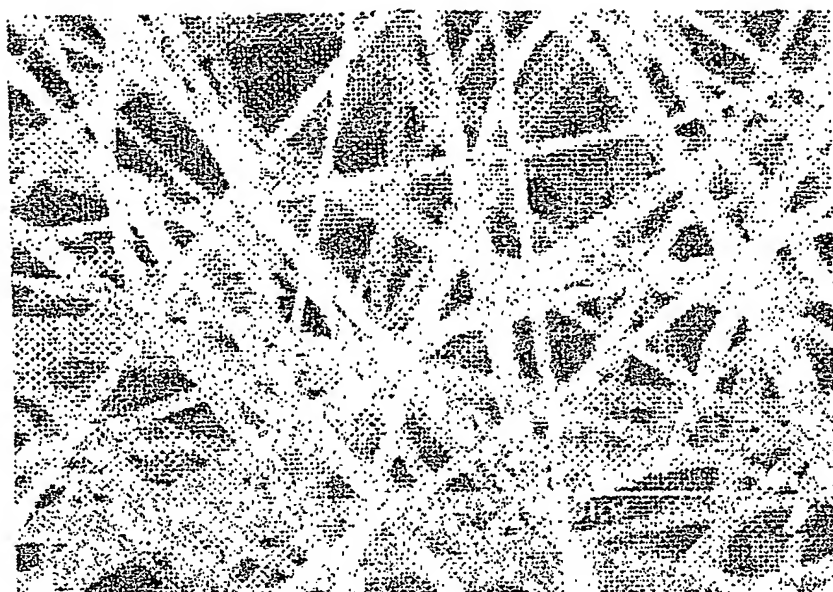
【図 1】



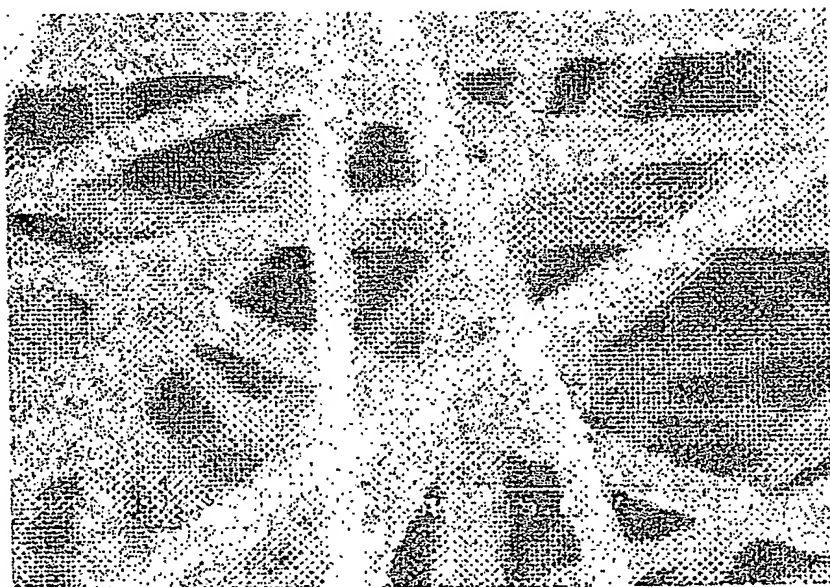
【図 2】



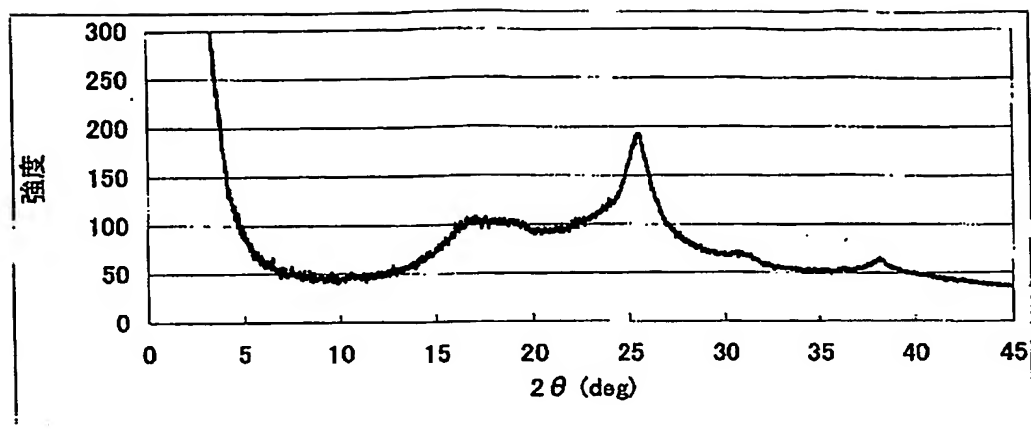
【図 3】



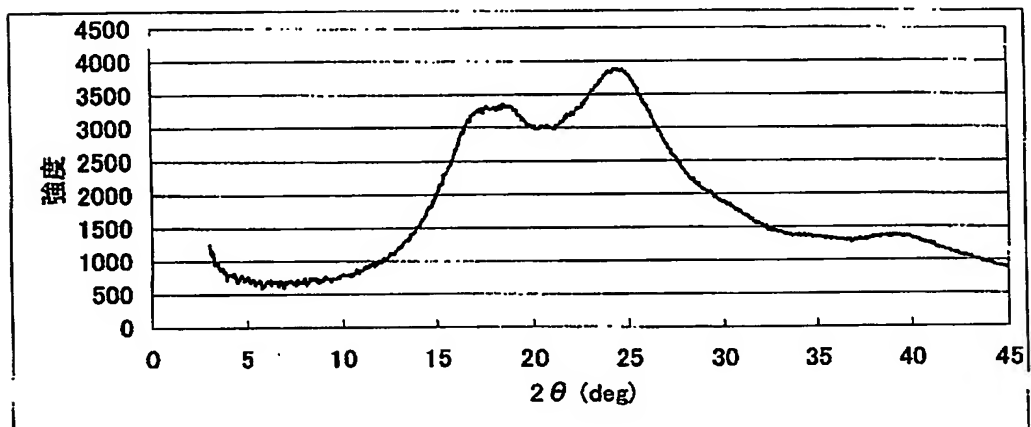
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】十分な柔軟性と触媒担持性とを兼備する繊維構造体を提供すること。

【解決手段】触媒を担持した繊維よりなり、下記要件（a）～（d）を同時に満足する触媒担持繊維構造体。

要件（a）：触媒が、繊維内部に含有され、一部の触媒は繊維表面に露出するように含有された状態で担持されていること。

要件（b）：繊維の平均径が $1\mu\text{m}$ 以下であること。

要件（c）： $20\mu\text{m}$ 以下の繊維長を有する繊維が実質的に存在しないこと。

要件（d）：繊維が有機高分子から成ること。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 3 0 6 1 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

氏 名

帝人株式会社